

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月12日

出願番号
Application Number: 特願2003-168212
[ST. 10/C]: [JP 2003-168212]

出願人
Applicant(s): 株式会社日本触媒

REC'D 29 JUL 2004

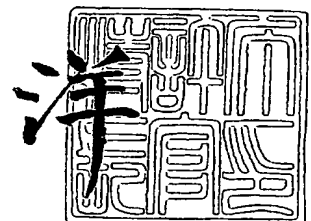
WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03054JP
【提出日】 平成15年 6月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F220/02
【発明の名称】 水溶性重合体およびその製造方法
【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 神崎 明彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 逸見 暁子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 山口 繁

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100073461

【弁理士】

【氏名又は名称】 松本 武彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006552

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712712

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水溶性重合体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルシウムイオン捕捉能が $470 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ 以上であり、かつ、クレ－分散能が 0.90 以上である、水溶性重合体。

【請求項 2】

重量平均分子量が 50,000 以下、8,000 以上である、請求項 1 に記載の水溶性重合体。

【請求項 3】

モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位（M）、および／または、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位（D）を必須の構造単位として含む水溶性ポリカルボン酸系重合体である、請求項 1 または 2 に記載の水溶性重合体。

【請求項 4】

前記構造単位（M）と前記構造単位（D）とを共に有するものであり、これら 2 つの構造単位は、その合計含有割合が 90 重量%以上、相互のモル比（D/M）が 40/60～60/40 である、請求項 3 に記載の水溶性重合体。

【請求項 5】

モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体および／またはモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体を必須とする単量体成分を重合させることにより水溶性重合体を得る方法であって、

過酸化水素を必須とする 2 種以上の重合開始剤を用いて前記重合を行うこととし、前記重合の際の反応温度を 99°C 以下、 80°C 以上とする、ことを特徴とする、水溶性重合体の製造方法。

【請求項 6】

モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体および／またはモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体を必須とする単量体成分を重合させることにより水溶性重合体を得る方法であって、

過酸化水素を必須とする2種以上の重合開始剤を用いて前記重合を行うこととし、前記重合開始剤の添加前に仕込んでおく前記モノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体の中和率が70～95モル%であり、かつ、

前記重合の際における前記重合開始剤中の過酸化水素とその他の開始剤との重量比（過酸化水素／その他の開始剤）を1.80以上とするか、および／または、前記その他の開始剤の添加速度を1.40 g／モル・h以下とする、ことを特徴とする、水溶性重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の機能を有する水溶性重合体およびその製造方法に関する。詳しくは、高いキレート能（カルシウム捕捉能）と高い無機粒子（クレイ）分散能とを兼ね備えるため洗剤組成物等の用途に用い得る水溶性重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、洗剤組成物等の主成分となる界面活性剤として、アニオン系の界面活性剤が主に使用されている。ここで、洗剤組成物とは、最終製品たる洗剤そのものであるほか、洗剤になる前の中間品をも指す。

アニオン系の界面活性剤は、カルシウムイオンやマグネシウムイオン等の硬度成分が存在すると、これらと塩を形成し不溶化してしまうため、洗浄力等の効果が顕著に低下する。そこで、予めこれら硬度成分を捕捉しておくために、例えば、高いカルシウムイオン捕捉能を有する水溶性重合体をビルダーとして洗剤に添加している。上記水溶性重合体としては、洗剤組成物等の用途も考慮し、泥汚れ等の元となる無機粒子を水中に分散させる作用（クレイ分散能）を有するものが用いられる。クレイ分散能の高さは、白布に対する再汚染防止作用として顕著に表れる。

【0003】

これらカルシウムイオン捕捉能およびクレイ分散能を有する重合体としては、

水溶性ポリカルボン酸系重合体が特徴あるものとして知られており、上述した洗剤組成物用途の他、分散剤、凝集剤、スケール防止剤、キレート剤および繊維処理剤等の広範囲の用途に使用される（例えば、特許文献1参照。）。

水溶性ポリカルボン酸系重合体としては、例えば、アクリル酸系重合体（例えば、特許文献2～3参照。）やマレイン酸／アクリル酸系共重合体（例えば、特許文献4～7参照。）等が挙げられ、これらはカルシウムイオン捕捉能およびクレー分散能において優れた性能を発揮し、上記各種用途において有用である。

【0004】

近年、前述した水溶性重合体の製造における様々な新規知見および技術進歩によって、優れたビルダーを得るための新たな改良や開発が次々となされるに伴い、水溶性重合体の使用について、従来想定していなかったさらに広範囲な使用状況に拡大しており、その上で、使用者側のニーズも、カルシウムイオン捕捉能およびクレー分散能においてより一層高い性能を発揮し得るものを得たい、という方向に急速に移行しつつある。具体的には、水溶性重合体の使用は世界の各地にまで拡がり、その結果として、以前に比べさらにカルシウムイオン等の濃度が高いなど、硬度の高い水（高硬度水）を用いた使用状況を考慮する必要性が出てきている。しかも、硬度の上昇に合わせて単純にそれに見合う量のビルダーを増量使用するのではなく、できれば、これまでと同じ量で、硬度に対する使用量割合をさらに減少させても、カルシウムイオン捕捉能およびクレー分散能において、従来と同様またはそれ以上の効果を得ることのできる性能の高いものが、環境面やコスト面等からの要請とも相まって、強く求められている。

【0005】

しかしながら、これまで、カルシウムイオン捕捉能およびクレー分散能の両性能において前述したニーズを満たし得る有用な水溶性重合体は無かった。例えば、カルシウムイオン捕捉能において、前述した高い性能を発揮し得る水溶性重合体を得ようとするれば、その分子量を非常に大きくしなければならず、生産性等の面において工業的に非現実的である上、この高分子化だけでは、クレー分散能についての前述した高い性能をも兼ね備えたものを得ることはできないのである。その逆の場合もまた、あり得る。

【0006】

【特許文献1】

特開平11-35989号公報

【0007】

【特許文献2】

特開昭62-270605号公報

【0008】

【特許文献3】

特開平5-239114号公報

【0009】

【特許文献4】

特開平5-247143号公報

【0010】

【特許文献5】

特公平3-2167号公報

【0011】

【特許文献6】

特公平3-14046号公報

【0012】

【特許文献7】

特許第2574144号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の解決しようとする課題は、例えば、高硬度水を使用する状況下においても、高いカルシウム捕捉能および高いクレー分散能を効率的に発揮し得る水溶性重合体、および、このような水溶性重合体を容易に且つ生産性よく製造する方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った。その過程において、洗剤組成物等のビルダー用途に用いた場合に、より高硬度の水を使用する状況下でも非常に高い洗浄力等を発揮させるためには、高硬度水下においても、ビルダーとして、カルシウムイオン捕捉能およびクレー分散能のいずれについても特定の高いレベルで有する水溶性重合体を見出すことが重要と考えた。その結果、上記水溶性重合体の備える物性が、カルシウムイオン捕捉能が $470 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ 以上、かつ、クレー分散能が 0.90 以上という高い性能であれば、高硬度水下においても、例えば洗剤組成物用の水溶性重合体として非常に有用であり、上記課題を一挙に解決し得ることを見出し、そのことを確認して、本発明を完成するに至った。

【0015】

このような水溶性重合体は、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体および／またはモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体を必須とする単量体成分の重合反応を、過酸化水素水を必須としその他の開始剤をも含んでなる2種以上の重合開始剤を用いて行うにあたり、

特定の温度下で行うようにするか、または、

初期仕込みに供するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体が特定の中和率を満たすようにし、さらに、重合開始剤としての過酸化水素水とその他の開始剤とを特定の重量比で用いて行うか、あるいは、その他の開始剤の添加を特定の添加速度の下で行う、

ようにすれば、容易に得られ、上記課題を一挙に解決し得ることを見出し、それを確認して、本発明を完成するに至った。

【0016】

すなわち、本発明にかかる水溶性重合体は、カルシウムイオン捕捉能が $470 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ 以上であり、かつ、クレー分散能が 0.90 以上であることを特徴とする。

本発明にかかる水溶性重合体の製造方法は、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体および／またはモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体を必須とする単量体成分を重合させることにより水溶性重合体を得る方法であ

って、そのうち、

第1の方法については、過酸化水素を必須とする2種以上の重合開始剤を用いて前記重合を行うこととし、前記重合の際の反応温度を99℃以下、80℃以上とする、

ことを特徴とし、

第2の方法については、過酸化水素を必須とする2種以上の重合開始剤を用いて前記重合を行うこととし、前記重合開始剤の添加前に仕込んでおく前記モノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体の中和率が70～95モル%であり、かつ、

前記重合の際における前記重合開始剤中の過酸化水素とその他の開始剤との重量比（過酸化水素／その他の開始剤）を1.80以上とするか、および／または、前記その他の開始剤の添加速度を1.40 g／モル・h以下とする、ことを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる水溶性重合体およびその製造方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更実施し得る。

本発明にかかる水溶性重合体は、カルシウムイオン捕捉能が470 mg CaCO₃／g以上であり、かつ、クレード分散能が0.90以上であることを特徴とし、高硬度水を用いる場合においても、上述の優れた性能を効率的に発揮することができる。

【0018】

カルシウムイオン捕捉能（mg CaCO₃／g）とは、水溶性重合体1 gが捕捉するカルシウムイオンを炭酸カルシウムの量で換算したmg数として定義され、水溶性重合体が水中のカルシウムイオンをどれだけ多く捕捉するかを示す指標である。洗剤組成物等の用途において主成分として用いられる界面活性剤は、水中のカルシウムイオンと結合すると不溶化し、その界面活性効果が顕著に低下する。ここで、界面活性剤と共にカルシウムイオン捕捉能が高い水溶性重合体を用

いると、界面活性剤の不溶化が防止され、洗浄力向上等の効果が大きくなり十分に発揮される。本発明でいうカルシウムイオン捕捉能は、後述する実施例において記載した方法および条件で測定されるものとする。

【0019】

本発明の水溶性重合体のカルシウムイオン捕捉能は、前述のごとく $470 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ 以上であるが、好ましくは $475 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $480 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ である。上記カルシウムイオン捕捉能が高いほど、水溶性重合体の洗剤ビルダー等としての能力が高まり好ましい。上記カルシウムイオン捕捉能が、 $470 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ 未満であると、洗浄力の向上効果が小さくなるおそれがある。

クレー分散能とは、洗濯時における泥汚れ等を引きはがして、均一に分散させ、クレーの沈殿をしにくくするという効果を見る指標である。具体的には、白布に対する再汚染防止作用の効果を見る指標となる。本発明でいうクレー分散能は、後述する実施例において記載した方法および条件で測定されるものとする。

【0020】

本発明の水溶性重合体のクレー分散能は、前述のごとく 0.90 以上であるが、好ましくは 1.0 以上、さらに好ましくは 1.1 以上である。上記クレー分散能が高いほど、水溶性重合体の洗剤ビルダーとしての能力が高まり好ましい。上記クレー分散能が、0.90 未満であると、泥汚れに対する再汚染防止の効果が小さくなるおそれがある。

本発明の水溶性重合体は、特に限定はされないが、その重量平均分子量 M_w が 50,000 以下であり、かつ、8,000 以上であることが好ましい。より好ましくは、45,000 以下、9,000 以上であり、さらに好ましくは 40,000 以下、10,000 以上であり、特に好ましくは 39,000 以下、12,000 以上である。重量平均分子量 M_w が上記範囲内であると、カルシウムイオン捕捉能とクレー分散性とを高いレベルで両立できるといった優れた効果を得ることができる。また、重量平均分子量 M_w が 50,000 を超えると、クレー分散能が低下する他、水への溶解速度が遅くなり、その結果、十分な効果が得られなくなるおそれがあり、8,000 未満であると、カルシウムイオン捕捉能が

低下するおそれがある。

【0021】

本発明の水溶性重合体の組成（すなわち単量体由来の構造単位の組成）については、特に限定はされず、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位（M）、および／または、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位（D）を必須とすることが好ましく、本発明の水溶性重合体は、このような構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体であることが好ましい。本発明の水溶性重合体が、このような水溶性ポリカルボン酸系重合体であることによって、カルシウムイオン等をキレートする能力を有することに加え、クレー等を分散させる能力を発揮するなどの優れた効果が得られる。

【0022】

構造単位（M）の由来元となる、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体としては、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびその塩のいずれか一方であってもよいし、これらの混合物であってもよく、特に限定はされない。

モノエチレン性不飽和モノカルボン酸としては、特に限定はされないが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -ヒドロキシアクリル酸、クロトン酸、などが好ましく挙げられる。なかでも、アクリル酸、メタクリル酸がより好ましい。これらは1種のみ用いても、2種以上を併用してもよく、特に限定はされない。

モノエチレン性不飽和モノカルボン酸塩としては、上記列挙したモノエチレン性不飽和モノカルボン酸の、ナトリウム塩およびカリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩およびマグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩、ならびに、アンモニウム塩、モノエタノールアミンおよびトリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。なかでも、ナトリウム塩およびカリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましく、より好ましくはナトリウム塩である。これらは1種のみ用いても、2種以上を併用してもよく、特に限定はされない。なお、本明細書においては、「塩」とは、酸型でも、部分塩型でも、完全塩型でも、あるいはこれらの混合物でもよいとする。

【0023】

構造単位（D）の由来元となる、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単

量体としては、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸およびその塩のいずれか一方であってもよいし、これらの混合物であってもよく、特に限定はされない。

モノエチレン性不飽和ジカルボン酸としては、特に限定はされないが、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、および／または、これらの酸無水物などが好ましく挙げられる。なかでも、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸がより好ましい。これらは1種のみ用いても、2種以上を併用してもよく、特に限定はされない。

【0024】

モノエチレン性不飽和ジカルボン酸塩としては、上記列挙したモノエチレン性不飽和ジカルボン酸の、ナトリウム塩およびカリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩およびマグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩、ならびに、アンモニウム塩、モノエタノールアミンおよびトリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。なかでも、ナトリウム塩およびカリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましく、より好ましくはナトリウム塩である。これらは1種のみ用いても、2種以上を併用してもよく、特に限定はされない。

本発明の水溶性重合体を構成し得る、構造単位 (M) および構造単位 (D) については、いずれか一方のみを含んでいても、いずれも含んでいてもよく特に限定はされないが、構造単位 (M) および構造単位 (D) を共に含むものが、カルシウムイオン捕捉能を高めることができる点で好ましい。また、本発明の水溶性重合体は、その分子構造中に、構造単位 (M) および／または構造単位 (D) を、90重量%以上含むものであることが好ましく、より好ましくは95重量%以上、さらに好ましくは98重量%以上である。上記含有割合を満たすことによって、カルシウムイオン捕捉能が高い水溶性重合体を容易に得ることが可能となるなどの優れた効果が得られる。

【0025】

なかでも、本発明の水溶性重合体は、構造単位 (M) と構造単位 (D) とを共に有するものであって、構造単位 (M) と構造単位 (D) との合計含有割合が90重量%以上であり、かつ、構造単位 (M) と構造単位 (D) とのモル比 (D/M) が40/60～60/40であることが好ましい。上記合計含有割合および

モル比を満たすことによって、カルシウムイオン捕捉能、クレ－分散能ともに高い水溶性重合体を得ることが可能となるといった優れた効果が得られる。特に、上記合計含有割合については、95重量%以上であることがより好ましく、さらに好ましくは98重量%以上である。また、上記モル比(D/M)については、43/57～57/43であることがより好ましく、さらに好ましくは45/55～55/45である。上記合計含有割合が90重量%未満であると、カルシウムイオン捕捉能が低下するおそれがある。上記モル比が、40/60未満であると、カルシウムイオン捕捉能が高い水溶性重合体を得ることが困難となるおそれがあり、60/40を超えると、重合性が悪くなり、また、得られた水溶性重合体のクレ－分散能が低下するおそれがある。なお、構造単位(M)と構造単位(D)とのモル比(D/M)については、未反応のモノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体とモノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)単量体が固形分中に3重量%以下と少なければ、水溶性重合体の製造時に単量体成分として使用した、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体とモノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)単量体とのモル比と同様であると言える。

【0026】

本発明の水溶性重合体は、構造単位(M)と構造単位(D)以外にも、共重合可能な他の単量体由来の構造単位を含んでいてもよい。他の単量体由来の構造単位を含む場合は、その含有割合の範囲は、前述した構造単位(M)および/または構造単位(D)の合計含有割合の範囲を満たした上での範囲であることが好ましい。

共重合可能な他の単量体としては、特に限定はされないが、スルホン酸(塩)基を含有するモノエチレン性単量体(塩)や水酸基を含有するモノエチレン性不飽和単量体などの水溶性モノエチレン性単量体等を挙げることができる。なかでも、スルホン酸(塩)基を含有するモノエチレン性単量体(塩)を用いることにより、共重合体中にスルホン酸基を導入することで、場合によっては高硬度水下におけるクレ－分散能が非常に向上することがある。

【0027】

スルホン酸(塩)基を含有するモノエチレン性単量体(塩)としては、例えば

、ビニルスルホン酸（塩）、アリルスルホン酸（塩）、メタリルスルホン酸（塩）、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸（塩）、スチレンスルホン酸（塩）、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（塩）、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸（塩）、2-ヒドロキシスルホプロピル（メタ）アクリレートおよびスルホエチルマレイミド等の不飽和スルホン酸基含有単量体ならびにその塩等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上の混合物で用いても良い。好ましくは、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレートおよび2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸（塩）などを挙げることができる。

【0028】

水酸基を含有するモノエチレン性不飽和単量体としては、例えば、3-メチル-3-ブテン-1-オール（イソプレノール）、3-メチル-2-ブテン-1-オール（プレノール）および2-メチル-3-ブテン-2-オール（イソブレンアルコール）、ならびに、これら単量体1モルに対してエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを1～100モル付加した単量体等の不飽和水酸基含有単量体（例えば、ポリエチレングリコールモノイソプレノールエーテル、ポリプロピレングリコールモノイソプレノールエーテルなど）；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、 α -ヒドロキシアクリル酸、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、ビニルアルコール、 α -ヒドロキシアシルアクリレート等を挙げるすることができる。

【0029】

前記水溶性モノエチレン性単量体としては、上記列挙したものの他にも、例えば、酢酸ビニル；グリセロールモノアリルエーテルならびにこれら単量体1モルに対してエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを1～100

モル付加した単量体等の不飽和（メタ）アリルエーテル系単量体；炭素数 1～20 のアルキルアルコールにエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを 0～100 モル付加したアルコールと（メタ）アクリル酸およびクロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体、または、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸およびアコニット酸等の不飽和多カルボン酸系単量体とのモノエステル、その塩ならびにジエステル等の、末端アルキル基含有エステル系不飽和単量体；（メタ）アクリル酸およびクロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体 1 モルに対して、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを 1～100 モル付加したモノエステル系単量体、または、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸およびアコニット酸等の不飽和多カルボン酸系単量体 1 モルに対して、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを 1～100 モル付加したモノエステル、その塩ならびにジエステル系単量体等の、エステル系不飽和単量体；などを挙げることができる。

【0030】

前述した本発明の水溶性重合体を製造する方法は、特に限定はされるものではなく、適宜、水溶性重合体製造の分野における従来公知の技術を採用できる。なかでも、本発明にかかる水溶性重合体の製造方法（以下、本発明の製造方法と称することがある。）として、前述した第 1 の方法および第 2 の方法が好ましく適用できる。本発明にかかる第 1 の製造方法および／または第 2 の製造方法を実施することにより、カルシウムイオン捕捉能が $470 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ 以上であり、かつ、クレー分散能が 0.90 以上である水溶性重合体を容易に得ることができる。

【0031】

以下、本発明の製造方法を実施するにあたっての、一般的な水溶性重合体の製造方法を説明するとともに、合わせて第 1 の方法および第 2 の方法の特徴についても詳しく説明する。

本発明の製造方法においては、使用する単量体成分としては、特に限定はされないが、例えば、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体、および／または、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体を必須として用いるこ

とが好ましい。これら単量体の例示としては、前述した本発明の水溶性重合体についての説明が適用できる。なお、以下においては、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体を、単に「モノカルボン酸（塩）」と、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）単量体を、単に「ジカルボン酸（塩）」と称することがある。

【0032】

本発明の製造方法においては、使用する単量体成分の全量に対する、モノカルボン酸（塩）および／またはジカルボン酸（塩）の合計使用量の割合は、特に限定はされないが、90重量%以上とすることが好ましく、より好ましくは95重量%以上、さらに好ましくは98重量%以上である。上記合計使用量の割合が90重量%未満であると、カルシウムイオン捕捉能が低下し、洗浄力が低下するおそれがある。

本発明の製造方法においては、使用するモノカルボン酸（塩）とジカルボン酸（塩）との配合割合は、特に限定はされないが、モル比（ジカルボン酸（塩）／モノカルボン酸（塩））で、40／60～60／40とすることが好ましく、より好ましくは43／57～57／43、さらに好ましくは45／55～55／45である。上記モル比が40／60未満であると、カルシウムイオン捕捉能が高い水溶性重合体を得ることが困難となるおそれがあり、60／40を超えると、重合性が悪くなり、また、得られた水溶性重合体のクレー分散能が低下するおそれがある。

【0033】

モノカルボン酸（塩）については、その全使用量の50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは全量を重合開始後滴下により反応器に供給するのが好ましい。反応前に仕込み50重量%を超える量を仕込むと、ジカルボン酸（塩）に比べ非常に重合性が高いため、分子量、分子量分布の制御が著しく困難となるおそれがある。滴下時間は反応開始後30～300分とすることが好ましく、より好ましくは60～180分である。上記滴下時間の範囲で滴下すると、得られる水溶性重合体の分子量分布が狭くなり、カルシウムイオン捕捉能、クレー分散性能が向上するため好ましい。生産性を向上させるためにも、短時間で

滴下するのがよいが、30分未満の滴下では、重合終了後の残存ジカルボン酸（塩）の量が増加したり、多量の反応熱が短時間に放出されて、除熱が困難になる可能性がある。また300分を超える滴下では、生産性が著しく低下し、コスト的に不利となるおそれがある。

【0034】

ジカルボン酸（塩）については、その全使用量の50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは全量を反応前（重合開始剤の添加前）の反応容器に仕込んでおく（初期仕込みしておく）のが好ましい。反応前の仕込み量（初期仕込み量）が50重量%未満であると、重合終了後の残存ジカルボン酸（塩）の量が増加するおそれがある。また、重合開始時のジカルボン酸（塩）の濃度は、40重量%以上が好ましく、より好ましくは45重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上である。仕込み濃度が40重量%未満では、重合終了後の残存ジカルボン酸（塩）の量が増加するおそれがある。

【0035】

本発明の製造方法において、重合開始剤の添加前の初期仕込みしておくジカルボン酸（塩）の中和率については、特に限定はされず、適宜調整しておき使用することができるが、ジカルボン酸（塩）の全使用量の少なくとも一部、好ましくは上述した範囲の量を、重合開始剤の添加前に初期仕込みしておくとともに、この初期仕込みしておくジカルボン酸（塩）の中和率が70～95モル%であることが好ましく、より好ましくは72～93モル%、さらに好ましくは75～90モル%である。なかでも、前述した本発明の第2の製造方法において上記中和率の範囲を満たすようにすることが重要であり、本発明の好ましい実施形態の一つである。上記中和率が70モル%未満であると、ジカルボン酸（塩）がブロック的に重合するため、カルシウムイオン存在下でのクレー分散能が低下するおそれがあり、95モル%を超える場合は、ジカルボン酸（塩）の導入効率が低下することにより、カルシウムイオン捕捉能が低下し、洗浄力が低下するおそれがある。

【0036】

モノカルボン酸（塩）やジカルボン酸（塩）とともに、他の単量体（前述した

水溶性モノエチレン性単量体など)をも重合に用いる場合は、モノカルボン酸(塩)やジカルボン酸(塩)の使用量や、上記他の単量体の重合反応性を十分考慮した上で、その初期仕込み量および滴下量等を適宜設定することができる。他の単量体については、滴下時間についても適宜設定できるが、モノカルボン酸(塩)の滴下より早く終了させるようにすることが好ましい。

本発明の製造方法においては、特に限定はされないが、水系溶媒中での攪拌均一重合を採用することが好ましい。上記攪拌均一重合を行うにあたっては従来公知の技術および条件を適用できる。重合反応に際し、反応溶媒として用いる水系溶媒としては、好ましくは水が80重量%以上の水系溶媒であり、より好ましくは水100重量%である。水系溶媒として水と併用できる親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノールおよびイソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチルホルムアミド等のアミド類、ならびに、ジエチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。これらは1種のみ用いても2種以上を混合して併用してもよい。

【0037】

本発明の製造方法においては、反応容器に仕込んだ単量体成分等に重合開始剤を添加することにより、該重合開始剤の存在下で単量体成分の重合を行うようにする。重合開始剤としては、水溶性の重合開始剤を用いるようにし、具体的には、過酸化水素を必須として用いるようにする。

上記過酸化水素の添加(滴下供給)は、生産設備の簡素化、低コスト化、および、重合終了時の残存過酸化水素の低減効果の観点から、モノカルボン酸(塩)の滴下終了より20分以上早く終了させることが好ましい。上記の製造条件により、重合終了後に残存する過酸化水素の濃度を反応液全量に対して2重量%以下、より好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下とすることができる。また、重合終了後の残存ジカルボン酸(塩)の量を反応液全量に対して3重量%以下、より好ましくは1重量%以下とすることができる。残存ジカルボン酸(塩)の量が3重量%を超えると、冬季寒冷地でジカルボン酸(塩)の結晶が析出するといった問題が起きる可能性があり好ましくない。

【0038】

本発明の製造方法においては、上述した過酸化水素を必須とするとともに、さらに他の水溶性重合開始剤（その他の開始剤）をも含んでなる2種以上の重合開始剤を用いるようにするが、上記過酸化水素およびその他の開始剤は、同時に用いるようにしてもよいし、それぞれ少なくとも一部を異なるタイミングで用いるようにしてもよく、特に限定はされない。

上記他の水溶性重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩、4, 4'-アゾビス（4-シアノバレリン酸）、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸、過コハク酸、ジ第3級ブチルパーオキシド、第3級ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物が挙げられる。なかでも、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムおよび過硫酸カリウム等の過硫酸塩が好ましい。これら他の水溶性重合開始剤は、1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

【0039】

これら他の水溶性重合開始剤の添加については、その全量が滴下により反応容器に供給されることが好ましい。滴下の開始時間や終了時間は適宜設定できるが、好ましくはモノカルボン酸（塩）の滴下終了後10～20分後に終了させるようにすることが好ましい。これにより、残存モノカルボン酸（塩）の量を非常に低減できる。

本発明の製造方法においては、上記単量体成分を重合させる際の反応温度は、特に限定はされず、適宜設定することができるが、モノカルボン酸（塩）および／またはジカルボン酸（塩）を必須とする単量体成分を重合させるにあたり、前記重合の反応温度を99℃以下、80℃以上とすることが好ましく、より好ましくは97℃以下、82℃以上、さらに好ましくは95℃以下、85℃以上である。なかでも、前述した本発明の第1の製造方法において上記反応温度の範囲を満たすようにすることが重要であり、本発明の好ましい実施形態の一つである。単量体成分の重合を、上記反応温度範囲を満たす条件で行うことにより、本発明の

水溶性重合体を容易に、かつ、生産性良く得ることができ、また、重合時の発泡が抑制されるなどの効果が得られる。一方、上記反応温度が 99℃ を超えると、重合時の発泡が激しくなるおそれがあり、80℃ 未満であると、重合終了時の過酸化水素の残存量が増加するおそれがある。

【0040】

本発明の製造方法において、重合開始剤として用いる過酸化水素とその他の開始剤とのうち、過酸化水素の使用量については、特に限定はされず、適宜設定することができるが、例えば、使用する単量体成分の総量に対する重量で、4 g/mol 以下とすることが好ましく、より好ましくは 3.5 g/mol 以下、さらに好ましくは 3 g/mol 以下である。過酸化水素水を上記使用量範囲で用いることにより、本発明の水溶性重合体を容易に、かつ、生産性良く得ることができる等の効果が得られる。一方、過酸化水素の使用量が 4 g/mol を超えると、重合時の発泡が激しくなるおそれがある。

【0041】

本発明の製造方法において、重合開始剤として用いる過酸化水素とその他の開始剤との重量比（過酸化水素／その他の開始剤）、および、重合開始剤として用いる前記その他の開始剤の添加速度については、特に限定はされず、適宜設定することができる。

具体的には、上記重量比に関しては、モノカルボン酸（塩）および／またはジカルボン酸（塩）を必須とする単量体成分を重合開始剤の存在下で重合させるにあたり、過酸化水素とその他の開始剤との重量比（過酸化水素／その他の開始剤）を 1.80 以上とすることが重要であり、より好ましくは 1.85～4.50、さらに好ましくは 1.90～4.00 である。上記重量比の範囲を満たす重合開始剤を使用することにより、重合反応終了後の残存ジカルボン酸（塩）の量を低減することができることや、本発明の水溶性重合体を容易に且つ生産性良く得ることができるなどの効果が得られる。一方、上記重量比が 1.80 未満であると、特に、単量体成分中のジカルボン酸（塩）の比率が高い場合には残存ジカルボン酸（塩）の量が多くなるおそれがあり、上記重量比が大きすぎると、重合時の発泡が激しくなるおそれがある。

【0042】

上記添加速度に関しては、使用する重合開始剤のうち、過酸化水素以外の前記その他の開始剤について、その添加速度を $1.40 \text{ g/モル} \cdot \text{h}$ 以下とすることが重要であり、より好ましくは $1.38 \text{ g/モル} \cdot \text{h}$ 以下、 $0.20 \text{ g/モル} \cdot \text{h}$ 以上、さらに好ましくは $1.35 \text{ g/モル} \cdot \text{h}$ 以下、 $0.25 \text{ g/モル} \cdot \text{h}$ 以上である。上記添加速度の範囲を満たすように前記その他の開始剤を添加することにより、カルシウムイオン捕捉能を高めることができるなどの効果が得られる。一方、上記添加速度が $1.40 \text{ g/モル} \cdot \text{h}$ を超えると、カルシウムイオン捕捉能が低下するおそれがあり、上記添加速度が小さすぎると、クレー分散能が低下するおそれがある。

【0043】

なかでも、前述した本発明の第2の製造方法においては、上記重量比に関して上記特定の範囲を満たすようにするか、および/または、上記添加速度に関して上記特定の範囲を満たすようにする、ことが重要であり、本発明の好ましい実施形態の一つである。

本発明の製造方法においては、使用する重合開始剤の分解効率を上げるため、必要に応じてさらに多価金属を使用することもできる。使用できる有効な多価金属イオンとしては、例えば、鉄イオン、バナジウム原子含有イオンおよび銅イオンが挙げられる。なかでも、多価金属イオンとしては、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{+} 、 Cu^{2+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 VO^{2+} が好ましく、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 VO^{2+} がより好ましい。これら多価金属イオンは、1種のみ使用しても、2種以上を併用してもよい。多価金属イオンの濃度としては、重合反応液の全量に対して $0.1 \sim 100 \text{ ppm}$ が好ましい。 0.1 ppm 未満では多価金属イオンの効果がほとんど得られず、 100 ppm を超えて使用した場合は、得られる水溶性重合体の着色度が大きく、洗剤組成物等の用途に使用できないおそれがある。

【0044】

多価金属イオンの供給形態については、特に限定はされないが、重合反応系内でイオン化するものであれば、どのような金属化合物や金属であってもよい。このような金属化合物や金属としては、例えば、オキシ三塩化バナジウム、三塩化

バナジウム、シュウ酸バナジウム、硫酸バナジウム、無水バナジン酸、メタバナジン酸アンモニウム、硫酸アンモニウムハイポバナダス $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、硫酸アンモニウムバナダス $[(\text{NH}_4)\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 、酢酸銅 (II)、臭化銅 (II)、銅 (II) アセチルアセテート、塩化第二銅、塩化銅アンモニウム、炭酸銅、塩化銅 (II)、クエン酸銅 (II)、ギ酸銅 (II)、水酸化銅 (II)、硝酸銅、ナフテン酸銅、オレイン酸銅 (II)、マレイン酸銅、リン酸銅、硫酸銅 (II)、塩化第1銅、シアン化銅 (I)、ヨウ化銅、酸化銅 (I)、チオシアン酸銅、鉄アセチルアセトナート、クエン酸鉄アンモニウム、シュウ酸第二鉄アンモニウム、硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸第二鉄アンモニウム、クエン酸鉄、フマル酸鉄、マレイン酸鉄、乳酸第一鉄、硝酸第二鉄、鉄ペンタカルボニル、リン酸第二鉄、ピロリン酸第二鉄等の水溶性金属塩；五酸化バナジウム、酸化銅 (II)、酸化第一鉄、酸化第二鉄などの金属酸化物；硫化銅 (II)、硫化鉄などの金属硫化物；その他銅粉末、鉄粉末を挙げることができる。このような金属化合物や金属を反応容器に仕込むのは、反応が終了するまでであればいつでもよいが、好ましくは反応開始前に反応容器に仕込まれる。

【0045】

本発明の製造方法においては、重合反応時の反応液の pH についても適宜設定することができるが、ジカルボン酸 (塩) の重合性を上げるため、重合開始時の pH を 5 ~ 13 とすることが好ましく、重合反応の進行に伴って pH を低下させるのがより好ましい。重合反応中の pH 調整に用いる中和用塩基性化合物としては、例えば、ナトリウム、カリウムおよびリチウム等のアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩；アンモニア；モノメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミンおよびトリエチルアミン等のアルキルアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミンおよび第2級ブタノールアミン等のアルカノールアミン類；ピリジンなどを挙げることができる。これらは1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

【0046】

本発明の製造方法においては、単量体成分、重合開始剤、水性溶媒および必要

に応じて用いられるその他の各種原料を、重合終了後の理論固形分濃度が40重量%以上となるような使用量で用いることが好ましい。理論固形分濃度が40重量%未満であると、得られる水溶性重合体の分子量分布が広がるため、カルシウムイオン捕捉能およびクレール分散能に悪影響を及ぼすおそれがある。

本発明の製造方法においては、その他の重合条件として、例えば、重合反応時の圧力は特に限定されず、適宜、常圧（大気圧）、加圧および減圧のいずれを選択することもできる。

【0047】

本発明の水溶性重合体の用途について、以下に説明する。

本発明の水溶性重合体は、洗剤組成物、無機顔料等の分散剤、凝集剤、スケール防止剤、キレート剤、水処理剤および繊維処理剤等の各種広範な用途に使用することができる。なかでも、洗剤組成物に用いることが好ましい。

洗剤組成物としては、本発明の水溶性重合体と界面活性剤とを必須としてなる。洗剤組成物においては、水溶性重合体の配合量が0.1～20重量%であり、界面活性剤の配合量が5～70重量%であるのが好ましく、より好ましくは、水溶性重合体の配合量が0.5～15重量%であり、界面活性剤の配合量が20～60重量%である。

【0048】

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびカチオン界面活性剤いずれも使用可能である。

アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩を挙げることができる。

【0049】

ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪

酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、シヨ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミンオキサイドを挙げることができる。

両性界面活性剤としては、カルボキシ型またはスルホベタイン型両性界面活性剤を挙げることができ、カチオン界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩を挙げることができる。

【0050】

本発明の水溶性重合体を含む洗剤組成物においては、必要に応じて酵素を配合しても良い。配合される酵素としては、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等が挙げられる。特に、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリパーゼおよびアルカリセルラーゼが好ましい。酵素の配合量は、洗剤組成物全量に対して0.01～5重量%が好ましい。この範囲を外れると、界面活性剤とのバランスがくずれ、洗浄力を向上させることができない。さらに本発明の水溶性重合体を含む洗剤組成物には、必要に応じて、公知のアルカリビルダー、キレートビルダー、再付着防止剤、ソイルリリース剤、色移り防止剤、柔軟剤、蛍光剤、漂白剤、漂白助剤、香料等の洗剤組成物に常用される成分を配合してもよい。また、ゼオライトを配合してもよい。アルカリビルダーとしては、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を用いることができる。キレートビルダーとしては、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、DTPA（ジエチレントリアミン五酢酸）、クエン酸等を必要に応じて使用することができる。公知の水溶性ポリカルボン酸系ポリマーを本発明の効果を損なわない範囲で使用してもよい。

【0051】

無機顔料分散剤としては、本発明の水溶性重合体のみからなるものであってもよいし、性能、効果に影響しない範囲で、他の配合剤として公知の水溶性重合体を用いてもよく、例えば、他の配合剤として、重合リン酸およびその塩、ホスホン酸およびその塩、ポリビニルアルコールを用いてもよい。本発明の水溶性重合体は無機顔料分散剤に用いる場合、無機顔料分散剤に対する本発明の水溶性重合体の含有量は、特に限定されるものではないが、好ましくは、5～100重量%

である。いずれの場合でも、紙コーティングに用いられる重質ないしは軽質炭酸カルシウム、クレーの無機顔料の分散剤として良好な性能を発揮する。本発明の共重合体を含む無機顔料分散剤を無機顔料に少量添加して水中に分散することにより、低粘度でしかも高流動性を有し、かつ、それらの性能の経日安定性が良好な、たとえば、高濃度炭酸カルシウムスラリーのような、高濃度無機顔料スラリーを製造することができる。無機顔料分散剤の使用量は、無機顔料100重量部に対して0.05~2.0重量部の割合が好ましい。無機顔料分散剤の使用量が0.05重量部より少ないと、十分な分散効果が得られず、逆に2.0重量部を超えると、もはや添加量に見合った効果が得られず、経済的にも不利となる恐れがあるため好ましくない。

【0052】

水処理剤としては、本発明の水溶性重合体のみからなるものであってもよいし、重合リン酸塩、ホスホン酸塩、防食剤、スライムコントロール剤、キレート剤を配合した組成物とすることもできる。性能、効果に影響しない範囲で公知の水溶性重合体を含んでもよい。いずれの場合でも、冷却水循環系、ボイラー水循環系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等でのスケール防止に有用である。

繊維処理剤としては、本発明の水溶性重合体と、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つとを含んでなることが好ましい。本発明の水溶性重合体を繊維処理剤に用いる場合、繊維処理剤に対する本発明の水溶性重合体の含有量は、特に限定されるものではなく、好ましくは、1~100重量%であり、より好ましくは5~100%である。性能、効果に影響しない範囲で公知の水溶性重合体を含んでもよい。しかし、物性を考慮して、繊維処理剤中の重合体成分としては、本発明の水溶性重合体からなる、繊維処理剤の形態がより好ましい。以下に、より実施形態に近い形での、本発明の水溶性重合体を用いた繊維処理剤の配合例を示す。この繊維処理剤は、繊維処理における精錬、染色、漂白、ソーピングの工程で使用することができる。染色剤、過酸化物および界面活性剤としては繊維処理剤に通常使用されるものが挙げられる。本発明の水溶性重合体と、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少

なくとも1つとの比率は、例えば、繊維の白色度、色むら、染色けんろう度の向上のためには、本発明の水溶性重合体1重量部に対して、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを0.1~100重量部という割合で配合される。このような比率で配合された繊維処理剤を所定濃度の水溶液状態で使用することが、繊維処理剤の好ましい実施形態の1つである。この所定濃度は、使用形態、使用目的により、適宜決定することができ、特に限定されるものではない。使用できる繊維は特に限定されないが、たとえば、木綿、麻等のセルロース系繊維；ナイロン、ポリエステル等の化学繊維；羊毛、絹糸等の動物性繊維；人絹等の半合成繊維およびこれらの織物および混紡品が挙げられる。精練工程に適用する場合は、本発明の水溶性重合体と、アルカリ剤および界面活性剤とを配合することが好ましい。漂白工程に適用する場合は、本発明の重合体と、過酸化物と、アルカリ性漂白剤の分解抑制剤としての珪酸ナトリウム等の珪酸系薬剤とを配合するのが好ましい。

【0053】

【実施例】

以下に、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、以下では、便宜上、「重量部」を単に「部」と、「リットル」を単に「L」と記すことがある。また、「重量%」を「wt%」と記すことがある。

実施例および比較例における測定方法を以下に示す。

〔重量平均分子量 (Mw)〕

GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) により以下の条件の下で測定した。

【0054】

- ・カラム：GF-7MHQ (昭和電工社製)
- ・カラム温度：35℃
- ・移動相：リン酸水素二ナトリウム12水和物34.5gおよびリン酸二水素ナトリウム2水和物46.2g (いずれの試薬も特級である。以下の各種測定に用いる試薬は全て特級を使用する。) に純水を加えて全量を5,000gとし、

その後、フィルター孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過した水溶液

- ・検出器: UV 214 nm (日本ウォーターズ (株) 製、モデル 481 型)
- ・流量: $0.5\ \text{mL}/\text{min}$
- ・検量線: ポリアクリル酸ナトリウム標準サンプル (創和科学社製)。

【0055】

〔カルシウムイオン捕捉能〕

① まず、塩化カルシウム・2水和物を用いて、 Ca^{2+} イオンが $0.01\ \text{mol}/\text{L}$ 、 $0.002\ \text{mol}/\text{L}$ 、 $0.001\ \text{mol}/\text{L}$ 、 $0.0001\ \text{mol}/\text{L}$ の水溶液を $50\ \text{mL}$ ずつ調製し、各々について 1% の水酸化ナトリウム水溶液で $\text{pH } 10 \pm 0.5$ に調整した後、塩化カリウムの $4\ \text{mol}/\text{L}$ 水溶液を $1\ \text{mL}$ 加えることにより、カルシウムイオン標準水溶液 (検量線用水溶液) を準備した。

② 次に、固形分換算で $10\ \text{mg}$ の重合体水溶液を $100\ \text{mL}$ のビーカーに秤量し、塩化ナトリウム・2水和物を用いて調製した $0.002\ \text{mol}/\text{L}$ のカルシウムイオン水溶液を $50\ \text{mL}$ 加え、スターラーで均一に攪拌した後、1% の水酸化ナトリウム水溶液で $\text{pH } 10 \pm 0.5$ に調整し、塩化カリウムの $4\ \text{mol}/\text{L}$ 水溶液を $1\ \text{mL}$ 加えることにより、測定サンプルの水溶液を調製した。

【0056】

③ 測定は、オリオン社製イオンアナライザー EA920 を用いて、オリオン社製カルシウムイオン電極 93-20 により行った。

④ 検量線およびサンプル (重合体) の測定値から、サンプルが捕捉したカルシウムイオン量を求め、重合体固形分 $1\ \text{g}$ 当りの捕捉量を炭酸カルシウム換算の mg 数で表わし、その値をカルシウムイオン捕捉能値 ($\text{mg CaCO}_3/\text{g}$) とした。

〔クレール分散能〕

① まず、グリシン $67.56\ \text{g}$ 、塩化ナトリウム $52.6\ \text{g}$ 、 $1\ \text{N-NaOH}$ $60\ \text{mL}$ にイオン交換水を加えて $600\ \text{g}$ としたグリシン緩衝溶液を調製した。

【0057】

② 塩化カルシウム・2水和物を $0.0817\ \text{g}$ 、①の調製液 $60\ \text{g}$ を取って

、イオン交換水を加えて1000 gとし、分散液を調製した。

③ 次に、重合体（pH 7に調整）の固形分換算で0.1%の水溶液を調製した。

④ 試験管に、JIS試験用粉体I、11種（関東ローム、超微粒：日本粉体工業技術協会製）のクレー0.3 gを入れ、②の調製液27 g、③の調製液3 gを添加する。この時、試験液のカルシウム濃度は炭酸カルシウム換算で50 ppmとなっている。

【0058】

⑤ 試験管をパラフィルムで密封した後、クレーが全体に分散するように軽く振った後、さらに、上下に20回振った。

⑥ この試験管を直射日光の当たらないところに20時間静置し、その後分散液の上澄みをホールピペットで5 mL採取した。

⑦ この液をUV分光器を用いて、波長380 nm、1 cmのセルで吸光度（ABS）を測定し、この値をクレー分散能とした。

〔洗浄率〕

① 白布として、Test fabric社より入手した綿ニット布を10×10 cmに裁断したものを作製した。人工汚染布として、サイエンティフィック・サービス（Scientific service）社より入手した綿布（STC GC C）を4.5×7 cmに裁断したものを作製した。白布および人工汚染布は、予め、日本電色工業社製の測色色差計SE2000を用いて、白色度を反射率で測定した。

【0059】

② 塩化カルシウム2水和物1.47 gに純水を加えて10 kgとし、硬水を調製した。

③ ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS）12.5 g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（AES）12.5 g、炭酸ナトリウム25 gに純水を加えて全体で1000 gとし、活性剤水溶液を調製した。

④ ターゴットメーターを25℃にセットし、硬水500 mL、ゼオライト0.20 g、重合体水溶液（固形分換算0.5%）5 mL、③で調製した活性剤水

溶液 4.8 mL、人工汚染布 5 枚および白布 5 枚をポットに入れ、100 rpm、30 分間攪拌した。

【0060】

⑤ 人工汚染布および白布をポットから取り出し、人工汚染布および白布の水分を手で切った。ポットに硬水 500 mL を入れ、水分を切った人工汚染布および白布を仕込み、100 rpm で 2 分間攪拌した。

⑥ 白布と人工汚染布をポットから取り出し、手で水分を切ったあと、白布と人工汚染布に当て布をして、アイロンでしわを伸ばしながら乾燥させた。乾燥した白布と人工汚染布を上記測色色差計で白色度を反射率で測定した。

⑦ 上記方法により測定された値と下式により洗浄率 (%) を求めた。

洗浄率 (%) =

(洗浄後の人工汚染布の白色度 - 洗浄前の人工汚染布の白色度)

÷ (洗浄前の白布の白色度 - 洗浄前の人工汚染布の白色度) × 100

— 実施例 1 —

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた容量 2.5 L の SUS 製セパラブルフラスコに、イオン交換水（以下、純水と記す。）87.1 g、48% 水酸化ナトリウム水溶液（以下、48% NaOH と記す。）266.7 g および無水マレイン酸（以下、無水 MA と記す。）196.0 g を初期仕込みし、攪拌下、この水溶液を沸点還流状態まで昇温した。なお、初期仕込みした MA の中和率は 80 モル% であった。

【0061】

次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80% アクリル酸水溶液（以下、80% AA と記す。）180 g、35% 過酸化水素水 28.6 g、15% 過硫酸ナトリウム水溶液（以下、15% NaPS と記す。）40.0 g および純水 106.4 g を、それぞれ別々の滴下ノズルから滴下した。なお、重合開始剤としての過酸化水素および過硫酸ナトリウムの使用量は、それぞれ 2.5 g/mol、1.5 g/mol であり、その重量比（以下、単に「H₂O₂/NaPS」と記す。）は、1.67 であり、アクリル酸およびマレイン酸の使用量のモル比（マレイン酸/アクリル酸）（以下、単に「MA/AA」と記す。）は、50/50 で

あった。

【0062】

80%AAについては、126.0gを重合開始から50分間にわたり連続的に滴下し、続いて54.0gを重合開始50分後から100分後までの50分間にわたり連続的に滴下した。35%過酸化水素水溶液については、その全量を重合開始から50分間にわたり連続的に滴下し、15%NaPSについては、その全量を重合開始50分後から130分後までの80分間にわたり連続的に滴下し、純水については、その全量を重合開始50分後から140分後までの90分間にわたり連続的に滴下した。このとき、15%NaPSの滴下速度（添加速度）は1.13g/mol・hであった。

【0063】

さらに、上記すべての滴下が終了した後、30分間にわたり沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

重合終了後、pHおよび濃度調整を行い、pH7.5、固形分濃度50重量%の水溶性重合体（1）を得た。

水溶性重合体（1）については、カルシウムイオン捕捉能は476mgCaCO₃/g、クレー分散能は1.20であり、重量平均分子量は15,000であった。また、水溶性重合体（1）の洗浄率は、45%であった。

－実施例2－

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた容量2.5LのSUS製セパラブルフラスコに、純水78.0g、48%NaOH283.3gおよび無水MA196.0gを初期仕込みし、攪拌下、この水溶液を沸点還流状態まで昇温した。なお、初期仕込みしたMAの中和率は85モル%であった。

【0064】

次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%AA180g、35%過酸化水素水11.4g、15%NaPS32.0gおよび純水200.0gを、それぞれ別々の滴下ノズルから滴下した。なお、H₂O₂とNaPSの使用量は、それぞれ1.0g/mol、1.2g/molであり、H₂O₂/NaPSは0.83であり、MA/AAは50/50であった。

80%AAおよび35%過酸化水素水溶液については、それぞれ全量を重合開始から120分間にわたり連続的に滴下し、15%NaPSおよび純水については、それぞれ全量を重合開始から150分間にわたり連続的に滴下した。このとき、15%NaPSの滴下速度（添加速度）は $0.48\text{ g/mol}\cdot\text{h}$ であった。

【0065】

さらに、上記すべての滴下が終了した後、30分間にわたり沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

重合終了後、pHおよび濃度調整を行い、pH7.5、固形分濃度40重量%の水溶性重合体（2）を得た。

水溶性重合体（2）については、カルシウムイオン捕捉能は $478\text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ 、クレー分散能は1.13であり、重量平均分子量は27,300であった。

－実施例3－

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた容量2.5LのSUS製セパラブルフラスコに、純水78.0g、48%NaOH283.3gおよび無水MA196.0gを初期仕込みし、攪拌下、この水溶液を沸点還流状態まで昇温した。なお、初期仕込みしたMAの中和率は85モル%であった。

【0066】

次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%AA180g、35%過酸化水素水11.4g、15%NaPS32.0gおよび純水100.0gを、それぞれ別々の滴下ノズルから滴下した。なお、 H_2O_2 とNaPSの使用量は、それぞれ 1.0 g/mol 、 1.2 g/mol であり、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaPS}$ は0.83であり、MA/AAは50/50であった。

80%AAおよび35%過酸化水素水溶液については、それぞれ全量を重合開始から90分間にわたり連続的に滴下し、15%NaPSおよび純水については、それぞれ全量を重合開始から120分間にわたり連続的に滴下した。このとき、15%NaPSの滴下速度（添加速度）は $0.60\text{ g/mol}\cdot\text{h}$ であった。

【0067】

さらに、上記すべての滴下が終了した後、30分間にわたり沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

重合終了後、pHおよび濃度調整を行い、pH 7.5、固形分濃度40重量%の水溶性重合体(3)を得た。

水溶性重合体(3)については、カルシウムイオン捕捉能は481mg CaCO₃/g、クレー分散能は1.30であり、重量平均分子量は38,700であった。

－実施例4－

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた容量2.5LのSUS製セパラブルフラスコに、純水70.6g、48%NaOH 255.0gおよび無水MA 176.4gを初期仕込みし、攪拌下、この水溶液を沸点還流状態まで昇温した。なお、初期仕込みしたMAの中和率は85モル%であった。

【0068】

次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%AA 198.0g、35%過酸化水素水 45.7g、15%NaPS 80.0gおよび純水 131.8gを、それぞれ別々の滴下ノズルから滴下した。なお、H₂O₂とNaPsの使用量は、それぞれ4.0g/mol、3.0g/molであり、H₂O₂/NaPsは1.33であり、MA/AAは45/55であった。

80%AAについては、その全量を重合開始から120分間にわたり連続的に滴下し、35%過酸化水素水溶液および純水については、それぞれ全量を重合開始から50分間にわたり連続的に滴下し、15%NaPSについては、その全量を重合開始から130分間にわたり連続的に滴下した。このとき、15%NaPSの滴下速度(添加速度)は1.38g/mol・hであった。

【0069】

さらに、上記すべての滴下が終了した後、20分間にわたり沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

重合終了後、pHおよび濃度調整を行い、pH 7.5、固形分濃度45重量%の水溶性重合体(4)を得た。

水溶性重合体(4)については、カルシウムイオン捕捉能は470mg CaCO₃/g

O_3/g 、クレ－分散能は0.93であり、重量平均分子量は12,300であった。

－実施例 5－

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた容量2.5LのSUS製セパラブルフラスコに、純水70.6g、48%NaOH255.0gおよび無水MA176.4gを初期仕込みし、攪拌下、この水溶液を沸点還流状態まで昇温した。なお、初期仕込みしたMAの中和率は85モル%であった。

【0070】

次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%AA198.0g、35%過酸化水素水22.9g、15%NaPS53.3gおよび純水173.4gを、それぞれ別々の滴下ノズルから滴下した。なお、 H_2O_2 とNaPsの使用量は、それぞれ2.0g/mol、2.0g/molであり、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaPs}$ は1.00であり、MA/AAは45/55であった。

80%AAについては、その全量を重合開始から120分間にわたり連続的に滴下し、35%過酸化水素水溶液および純水については、それぞれ全量を重合開始から50分間にわたり連続的に滴下し、15%NaPSについては、その全量を重合開始から130分間にわたり連続的に滴下した。このとき、15%NaPSの滴下速度（添加速度）は0.92g/mol・hであった。

【0071】

さらに、上記すべての滴下が終了した後、20分間にわたり沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

重合終了後、pHおよび濃度調整を行い、pH7.5、固形分濃度45重量%の水溶性重合体（5）を得た。

水溶性重合体（5）については、カルシウムイオン捕捉能は482mgCaC O_3/g 、クレ－分散能は1.14であり、重量平均分子量は17,000であった。また、水溶性重合体（5）の洗浄率は、45%であった。

－実施例 6－

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた容量2.5LのSUS製セパラブルフラスコに、純水78.0g、48%NaOH283.3g、無水MA196.

0 g およびモール塩 0.008 g を初期仕込みし、攪拌下、この水溶液を 95℃ まで昇温した。なお、初期仕込みした MA の中和率は 85 モル% であった。

【0072】

次いで、攪拌下、95℃ を維持しながら、80% AA 180.0 g、35% 過酸化水素水 44.0 g、15% NaPS 53.3 g および純水 173.4 g を、それぞれ別々の滴下ノズルから滴下した。なお、 H_2O_2 と NaPS の使用量は、それぞれ 3.85 g/mol、2.0 g/mol であり、 H_2O_2 /NaPS は 1.92 であり、MA/AA は 50/50 であった。

80% AA については、その全量を重合開始から 120 分間にわたり連続的に滴下し、35% 過酸化水素水溶液については、その全量を重合開始から 50 分間にわたり連続的に滴下し、15% NaPS および純水については、それぞれ全量を重合開始 50 分後から 130 分後までの 80 分間にわたり連続的に滴下した。このとき、15% NaPS の滴下速度（添加速度）は 1.50 g/mol・h であった。

【0073】

さらに、上記すべての滴下が終了した後、20 分間にわたり 95℃ を維持して、重合を完了した。

重合終了後、pH および濃度調整を行い、pH 7.5、固形分濃度 45 重量% の水溶性重合体 (6) を得た。

水溶性重合体 (6) については、カルシウムイオン捕捉能は 474 mg CaCO₃/g、クレール分散能は 1.50 であり、重量平均分子量は 13,400 であった。また、水溶性重合体 (6) の洗浄率は、45% であった。

—実施例 7—

実施例 6 において、モール塩を用いないようにした以外は、実施例 6 と同様の操作を行い、水溶性重合体 (7) を得た。

【0074】

水溶性重合体 (7) については、カルシウムイオン捕捉能は 474 mg CaCO₃/g、クレール分散能は 1.53 であり、重量平均分子量は 15,900 であった。

—実施例 8—

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた容量 2.5 L の SUS 製セパラブルフラスコに、純水 61.0 g、48% NaOH 300.0 g および無水 MA 235.2 g を初期仕込みし、攪拌下、この水溶液を沸点還流状態まで昇温した。なお、初期仕込みした MA の中和率は 75 モル%であった。

【0075】

次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80% AA 144 g、35% 過酸化水素水 68.6 g、15% NaPS 53.3 g および純水 101.0 g を、それぞれ別々の滴下ノズルから滴下した。なお、重合開始剤としての過酸化水素および過硫酸ナトリウムの使用量は、それぞれ 6.0 g/mol、2.0 g/mol であり、 $H_2O_2/NaPs$ は、3.00 であり、MA/AA は 60/40 であった。

80% AA については、その全量を重合開始から 120 分間にわたり連続的に滴下し、35% 過酸化水素水溶液および純水については、それぞれ全量を重合開始から 50 分間にわたり連続的に滴下し、15% NaPS については、その全量を重合開始 50 分後から 130 分後までの 80 分間にわたり連続的に滴下した。このとき、15% NaPS の滴下速度（添加速度）は 1.50 g/mol・h であった。

【0076】

さらに、上記すべての滴下が終了した後、20 分間にわたり沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

重合終了後、pH および濃度調整を行い、pH 7.5、固形分濃度 50 重量% の水溶性重合体 (8) を得た。

水溶性重合体 (8) については、カルシウムイオン捕捉能は 481 mg CaCO₃/g、クレー分散能は 1.22 であり、重量平均分子量は 9,300 であった。また、水溶性重合体 (8) の洗浄率は、45% であった。

—比較例 1—

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた容量 2.5 L の SUS 製セパラブルフラスコに、純水 132.8 g、48% NaOH 400 g および無水 MA 235

． 2 g を初期仕込みし、攪拌下、この水溶液を沸点還流状態まで昇温した。なお、初期仕込みしたMAの中和率は100モル%であった。

【0077】

次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%AA 216 g、35%過酸化水素水 57.6 g、15%NaPS 96 g および純水 160 g を、それぞれ別々の滴下ノズルから滴下した。なお、重合開始剤としての過酸化水素および過硫酸ナトリウムの使用量は、それぞれ4.2 g/mol、3 g/mol であり、 $H_2O_2/NaPs$ は1.40 であり、MA/AA は50/50 であった。

80%AA については、その全量を重合開始から180分間にわたり連続的に滴下した。35%過酸化水素水溶液については、その全量を重合開始から50分間にわたり連続的に滴下し、15%NaPS および純水については、それぞれの全量を重合開始90分後から190分後までの100分間にわたり連続的に滴下した。このとき、15%NaPS の滴下速度（添加速度）は1.80 g/mol・h であった。

【0078】

さらに、上記すべての滴下が終了した後、30分間にわたり沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

重合終了後、pH および濃度調整を行い、pH 7.5、固形分濃度45重量%の比較水溶性重合体（A）を得た。

比較水溶性重合体（A）については、カルシウムイオン捕捉能は460 mg $CaCO_3$ /g、クレ－分散能は1.25 であり、重量平均分子量は10,000 であった。また、比較水溶性重合体（A）の洗浄率は、43% であった。

－比較例 2－

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた容量2.5 L のSUS製セパラブルフラスコに、純水 83.0 g、48%NaOH 250 g および無水MA 147.0 g を初期仕込みし、攪拌下、この水溶液を沸点還流状態まで昇温した。なお、初期仕込みしたMAの中和率は100モル%であった。

【0079】

次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%AA 315.0 g、15%

NaPS 66.7 g および純水 393.3 g を、それぞれ別々の滴下ノズルから滴下した。なお、重合開始剤としての過硫酸ナトリウムの使用量は 2 g/mol であり、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaPS}$ は 0 であり、MA/AA は 30/70 であった。

80% AA については、その全量を重合開始から 120 分間にわたり連続的に滴下した。15% NaPS および純水については、それぞれの全量を重合開始から 130 分間にわたり連続的に滴下した。このとき、15% NaPS の滴下速度（添加速度）は $0.92 \text{ g/mol} \cdot \text{h}$ であった。

【0080】

さらに、上記すべての滴下が終了した後、30 分間にわたり沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

重合終了後、pH および濃度調整を行い、pH 7.5、固形分濃度 45 重量% の比較水溶性重合体 (B) を得た。

比較水溶性重合体 (B) については、カルシウムイオン捕捉能は $468 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ 、クレー分散能は 0.75 であり、重量平均分子量は 50,000 であった。また、比較水溶性重合体 (B) の洗浄率は、39% であった。

【0081】

【発明の効果】

本発明によれば、高硬度水を使用する状況下においても、高いカルシウム捕捉能および高いクレー分散能を効率的に発揮し得る水溶性重合体、および、このような水溶性重合体を容易に且つ生産性よく製造する方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高硬度水を使用する状況下においても、高いカルシウム捕捉能および高いクレー分散能を効率的に発揮し得る水溶性重合体、および、このような水溶性重合体を容易に且つ生産性よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 本発明にかかる水溶性重合体は、カルシウムイオン捕捉能が $470 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ 以上であり、かつ、クレー分散能が 0.90 以上であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 6 8 2 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日 2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
氏 名 株式会社日本触媒